

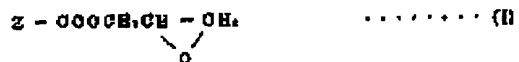
JP-B4-63047804

Name of invention

The method for production of polyester molded articles

Claims

1. The method for production of polyester molded articles characterized by adding of the halogenide of alkaline metal and the epoxy compound expressed following the general formula (I)



(Inside of the formula, Z is benzene cyclic, naphthalene cyclic, cyclohexane cyclic, or pyridine cyclic which have substitution groups or have not.) to the polyester for melt molding of a saturated polyester and by making the epoxy compound and the polyester react under existence of the halogenide with alkaline metal.

2. The method for production of polyester molded articles as claimed in claim 1 characterized by blending the halogenide of alkaline metal in the saturated polyester beforehand.

Detailed description of the invention

P.19 right column L.19~L.21 (Purpose of this invention)

This invention relates to the method for production of polyester molded articles, especially of polyester molded articles with low content of carboxyl end groups.

P.19 right column L.2~L.6 (The conventional method)

To improve hydrolysis resistance and heat resistance, it is effective to decrease the carboxyl end groups of polyester. The various methods has been suggested to decrease the carboxyl end groups of polyester.

P.19 right column L.15~P.19 L.24 (The problem of conventional methods)

However it could not apply to product on industrial scale to process the polyester with lower content of carboxyl end groups by using these methods, because it happened many problems such as that it was needed to add a large amount of additives, that it is necessary to decrease the carboxyl end groups of the polyester by another method beforehand, that the coloring of the obtained molded articles reduce the value of articles greatly or that the foaming easily occurs by decomposition

of the additives under mold (under spun).

P.20 left column L.13~P.20 L.19(The means for solving a problem)

The present inventors have inquired into the process of the polyester molded articles with lower content of the carboxyl end groups and without decrease of the degree of polymerization. As the result, the present inventors found that it can be achieved the object by blending Iodation potassium and glycidyl benzoate when polyester is melt molded. Based on this knowledge, the present inventors used to repeat optional examination further and used to complete.

P.21 left column L.18~right column L.76 (Detail explanation of epoxy compound and halogenide with alkaline metal)

The epoxy compound for use in this invention is expressed the general formula (I).



Inside of the formula, Z is benzene cyclic, naphthalene cyclic, cyclohexane cyclic, or pyridinic cyclic. Furthermore, for example Z may be substituted with alkyl groups, alkoxy groups, amino groups, halogen atoms and so on.

The examples of such epoxy compound are glycidyl benzoate, o-methyl glycidyl benzoate, o-ethyl glycidyl benzoate, p-chloro glycidyl benzoate, p-methoxy glycidyl benzoate, glycidyl cyclohexane carboxylate, glycidyl α -naphthoate, glycidyl β -naphthoate, glycidyl picolinate, and so on. These epoxy compounds may use either one sort or two or more sorts together.

The epoxy compounds may add at either the step of polycondensation of the saturated polyester or the remelted molding the saturated polyester with such an extruder after solidifying to powder at once. Most preferred addition stage is at the melt moling, concretely, preferred the molding condition that holds 30 second or more or 30 or less minutes at melted state after the addition. If this holding time becomes too much long, the polyester molding is come to color.

For the amount of the epoxy compounds described above, if they are too little, it decreases the effect of the decreasing the carboxyl end groups content and if they are too many, the characteristic of polyester is spoiled. Therefore, the amount of the epoxy compound is preferably between 0.1 and 10 parts by weight, more preferably between 0.1 and

3 parts by weight, and even more preferably between 0.3 and 1.5 parts by weight relative to 100 parts by weight of the polyester.

Furthermore, when the halogenide with alkaline metal blends in the saturated polyester beforehand at the molding after that the epoxy compound is added in the saturated polyester, it will be able to heighten the effect which decreasing the carboxyl end groups content. The halogenide with alkaline metal for use in this invention have at least one sort of alkaline metals chosen from lithium, sodium, potassium, rubidium, or cesium. For example, they are sodium iodide, potassium iodide, cesium chloride, rubidium bromide, potassium bromide, rubidium chloride and so on. These may use either one sort or two or more sorts together.

Preferably the halogenides are added and blended in the polyester before the addition of the epoxy compounds; usually they are added before completing the polycondensation of the polyester substantially. But when they are added before the first stage of the polycondensation of the polyester, the speed of polycondensation will be late or the color of the polyester will be spoiled. Therefore, preferably the addition after the intrinsic viscosity reaches 0.3 or more, even more preferably the addition between 20 and 60 minutes until the polycondensation completing under the polycondensation of the polyester is desirable. The amount of the halgenide of alkaline metal preferably falls between 0.005 and 0.15 percent by weight relative to all the acid component of the polyester.

P.21 right column L.94 ~ P.22 left column L.4(The effect of this invention)

On this invention, the polyester molding that has the enough degree of polymerization and lower content of the carboxyl end groups with highly heat resistance can be produced easily.

P.22 left column L.14 ~ P.22 right column L.38 (Examples)

Hereafter, this invention is described in detail by examples. In examples number of part in examples show part by weight and the intrinsic viscosity is the value that measured at 35 degrees C by using a mixed solvent of phenol and tetrachloroethane(4:6). The content of carboxyl end groups is measured with the method of A-Conix [Makromol.Chem. 26, 226(1958)]. The evaluation of the resistance to hydrolytic degradation was shown by increasing the content of carboxyl end groups when the obtained moldings was immersed in water of 140 degrees C for 48 hours.

Example 1

50 parts of dimethyl terephthalate and 31 parts of ethyleneglycol and as catalyst 0.031 parts of calcium acetate dihydrate and 0.02 parts of antimony trioxide were prepared in an auto calve with a distillation tower and a condenser. Then the temperature was raised gradually from 140 degrees C, methanol generated by reaction was removed and the ester interchange reaction was completed. 0.017 parts of phosphorous acid as stabilizer and 0.15 parts of titanium dioxide as lusterless agent was added in the obtained reactant. The temperature of the obtained reactant was raised gradually to 285 degrees C, the pressure was reduced and it was polymerized under reduced pressure of 0.8mmHg for 170 minutes. Then 0.004 parts of potassium iodide was added and furthermore it was polymerized under reduced pressure of 0.8mmHg for 30 minutes. Then the saturated polyester that the intrinsic viscosity was 0.71 and the content of carboxyl end groups were 20 equivalent/ 10^6 g was obtained. After the obtained saturated polyester was extruded in the shape of ribbon, it was cut and considered as pellets. After 0.5 parts of liquid glycidyl benzoate was blended to the obtained pellets, the obtained mixture was extruded with caliber 0.5 mm ϕ metal cap after it was resided for 4 minutes at 290 degrees C and it was obtained unoriented yarn. Then this unoriented yarn was oriented to 5.5 times at 80 degrees C and furthermore heat-treated at 210 degrees C. The color of the oriented yarn was good, the intrinsic viscosity was 0.71 and the content of carboxyl end groups was 0.7 equivalent/ 10^6 g. The content of carboxyl end groups was 7 equivalent/ 10^6 g after the evaluation of the resistance to hydrolytic degradation.

Comparable example 1

The oriented yarn obtained by all the same condition as example 1 except the no addition of potassium iodide on the stage of polycondensation of polyester has good color but the intrinsic viscosity was 0.70, the content of carboxyl end groups was 14 equivalent/ 10^6 g and the content of carboxyl end groups was 49 equivalent/ 10^6 g after the evaluation of the resistance to hydrolytic degradation.

Comparable Example 2

The oriented yarn obtained by all the same condition as example 1 except the no addition of glycidyl benzoate has good color but the

intrinsic viscosity was 0.69, the content of carboxyl end groups was 23 equivalent/10⁶ g and the content of carboxyl end groups was 78 equivalent/10⁶ g after the evaluation of the resistance to hydrolytic degradation.

Comparable example 3

The oriented yarn obtained by all the same condition as example 1 except to add potassium acetate instead of potassium iodide has good color but the intrinsic viscosity was 0.70, the content of carboxyl end groups was 15 equivalent/10⁶ g and the content of carboxyl end groups was 50 equivalent/10⁶ g after the evaluation of the resistance to hydrolytic degradation.

Example 2-4

The intrinsic viscosity, the content of carboxyl end groups and the content of carboxyl end groups after the evaluation of the resistance to hydrolytic degradation of the oriented yarn obtained under all the same condition as example 1 except to change epoxy compounds and their amount of addition were shown in the following tables.

Example	Epoxy compounds		Oriented yarn		Carboxyl end groups after hydrolytic degradation
	Compounds	Amount of addition (parts)	Intrinsic viscosity	Carboxyl end groups (eq/10 ⁶ g)	
2	glycidyl benzoate	0.25	0.71	7	22
3	glycidyl α -naphthoate	0.6	0.70	2.5	13
4	same as the above	0.3	0.71	8	27

⑫ 特 許 公 報 (B 2)

昭63-47804

⑬ Int. Cl.⁴ 識別記号 庁内整理番号 ⑭ 公告 昭和63年(1988)9月2
D 01 F 6/92 3 0 1 E-6791-4L
3 0 2 6791-4L
// C 08 J 5/18 8720-4F 発明の数 1 (全5)

⑮ 発明の名称 ポリエステル成形品の製造法

⑯ 特 願 昭56-29343

⑰ 公 開 昭57-143524

⑱ 出 願 昭56(1981)3月3日

⑲ 昭57(1982)9月4日

⑳ 発 明 者 日 高 修 文 愛媛県松山市福角町甲51-42

㉑ 出 願 人 帝 人 株 式 会 社 大阪府大阪市東区南本町1丁目11番地

㉒ 代 理 人 弁 理 士 前 田 純 博

審 査 官 宮 本 晴 視

㉓ 参 考 文 献 特 公 昭47-45424 (J P, B 1) 特 公 昭48-17475 (J P, B 1)

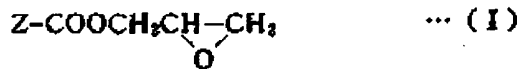
特 公 昭51-12658 (J P, B 2)

1

2

㉔ 特許請求の範囲

1 飽和ポリエステルを溶融成形するに際し、該ポリエステル中にアルカリ金属のハロゲン化物と下記式 (I)



(式中、Zは置換基を有しているか又は有していないベンゼン環、ナフタレン環、シクロヘキサン環又はピリジン環を示す)で表わされるエポキシ化合物とを添加し、該ポリエステルの溶融成形時に前記エポキシ化合物をアルカリ金属のハロゲン化物の存在下にポリエステルと反応させることを特徴とするポリエステル成形品の製造法。

2 飽和ポリエステル中に予めアルカリ金属のハロゲン化物を混合せしめておく特許請求の範囲第1項記載のポリエステル成形品の製造法。

発明の詳細な説明

本発明はポリエステル成形品、特に末端カルボキシル基量の少ないポリエステル成形品の製造法に関する。

ポリエステル、特にポリエチレンテレフタレートで代表される飽和ポリエステルは、多くの優れた特性を有しているため、衣料用繊維、工業用繊維、フィルム、その他の成形品の素材として広く利用されている。しかしながら、その用途によっては、より優れた耐加水分解性や耐熱性が要求さ

れている。

ポリエステルは、耐加水分解性や耐熱性を向上させるには、ポリエステルの末端カルボキシル基量を減少させることが有効であり、この末端カルボキシル基量を減少させる方法として種々の方法が提案されている。例えばフェニルグリジルエー

ルを溶融状態のポリエステルと反応させる方法(特公昭44-27911号公報参照)、エチレンオキドをポリエステルと反応させる方法(特公昭47-12891号公報参照)、N-グリシジルフタルイドとポリエステルとを反応させる方法(特公昭47-35952号公報参照)、カルボジイミドとポリエステルとを反応させる方法(米国特許第3193522号明細書参照)等が提案されている。

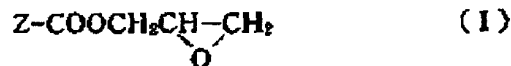
しかしながら、これらの方法では、充分に末端カルボキシル基量の少ないポリエステルを製造するには、多量の添加剤が必要になり、対象とするポリエステルの末端カルボキシル基量を予め別手段で少なくしておく必要があったり、得られる成形品の着色が大きくなるため商品価値を大きく低下させたり、成形中(紡糸中)に添加剤の分解等による発泡が生じ易い等多くの問題が生じ、工業的規模の生産に適用できなかった。

上述の方法のなかではN-グリシジルフタルイドの如くイミド基と結合したグリシジル基を用いるエポキシ化合物を使用する方法では、末端カルボキシル基を減少させる効果は充分でなかつ

が、成形時の発泡はなく、得られる成形品の色調も良好であつた。しかしながら、かかるエポキシ化合物を添加すると、ポリエステル重合度が低下する欠点がある。このエポキシ化合物の添加量を増大させるに従つて末端カルボキシル基量の低下も大きくなるが、重合度の低下もまた大きくなり、得られる成形品の特性も損われるようになる。ポリエステルを工業用繊維、フィルム、その他の成形品として使用する場合、単に耐加水分解性や耐熱性ばかりでなく、同時に他の機械的特性も一定水準以上に保持する必要があるため、かかる方法も実用に供し得なかつた。

本発明者は末端カルボキシル基量が十分に少なく且つ重合度低下のないポリエステル成形品の製造法について鋭意検討を加えた結果、ヨウ化カリウムと安息香酸グリシジルエステルとをポリエステルの溶融成形時に存在せしめれば、目的を達成できることを知つた。本発明は、この知見に基づいて更に鋭意検討を重ね、完成したものである。

即ち、本発明は飽和ポリエステルを溶融成形するに際し、該ポリエステル中にアルカリ金属のハロゲン化物と下記式 (I)



(式中、Zは置換基を有しているか又は有していないベンゼン環、ナフタレン環、シクロヘキサン環又はピリジン環を示す) で表わされるエポキシ化合物とを添加し、該ポリエステルの溶融成形時に前記エポキシ化合物をアルカリ金属のハロゲン化物の存在下にポリエステルと反応させることを特徴とするポリエステル成形品の製造法である。

本発明で言う飽和ポリエステルを構成する酸成分としては、テレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、ジフェニルジカルボン酸、ジフェニルスルホンジカルボン酸、ジフェノキシエタンジカルボン酸、ジフェニルエーテルジカルボン酸、メチルテレフタル酸、メチルイソフタル酸等の如き芳香族ジカルボン酸類、コハク酸、アジピン酸、セバチン酸、デカンジカルボン酸、ドデカンジカルボン酸等の如き脂肪族ジカルボン酸類、シクロヘキサンジカルボン酸の如き脂環族ジカルボン酸類、ε-オキシカプロン酸、オキシ安

息香酸、ヒドロキシエトキシ安息香酸等の如き：キシカルボン酸類等が例示され、これらのうち芳香族ジカルボン酸類が好ましく、殊にテレフタル酸が好ましい。また、上記飽和ポリエステルにおいて、酸成分がジカルボン酸である場合のグリコール成分としては、エチレングリコール、トリチレングリコール、テトラメチレングリコール、ヘキサメチレングリコール、デカメチレングリコール、シクロヘキサンジメチロール等が例示され、これらのうち特にエチレングリコール、テトラメチレングリコールが好ましい。

また、グリコール成分の一部としてポリオキシアリキレングリコールを使用することも可能であり、例えばポリオキシエチレングリコール、ポリオキシプロピレングリコール、ポリオキシテトラメチレングリコール及びこれらの共重合体が例示される。ポリオキシアリキレングリコールを使用する場合、その平均分子量は好ましくは500~5000、より好ましくは600~4000、特に好ましくは800~3000であり、その使用量は共重合ポリエステル中5~85重量%程度、好ましくは10~80重量%、より好ましくは15~75重量%程度共重合される量である。このポリオキシアリキレングリコールを共重合した共重合ポリエステルはブロック共重合体であることが好ましい。

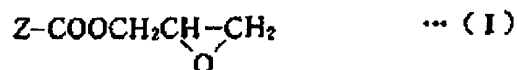
また、前記飽和ポリエステルには、実質的に無可塑性である範囲内(例えば全酸成分に対し1モル%以下)で、3官能以上の化合物例えばトリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、トリメリット酸、ピロメリット酸等が、また単官能化合物例えばベンゾイル安息香酸、ジフェニルカルボン酸等が共重合されていてもよい。

かかるポリエステルの製造するには任意の方法が採用される。例えばポリエチレンテレフタレートの場合、テレフタル酸とエチレングリコールとを直接エステル化反応させるか又はテレフタル酸ジメチルとエチレングリコールとをエステル交換反応させるかしてテレフタル酸のグリコールエステル及び/又はその低重合体とする第1段階の反応と、この第1段階の反応生成物を減圧下加熱して発生するグリコールを留去して重合させる第2段階の反応とによつて製造するのが最も一般的であり、その重合度は目的とするポリエステル成形品の重合度によつて異なり、一概に規定できない

が、重合度は極限粘度で通常0.4以上、好ましくは0.5~1.0である。更に高い機械的強度を要求される場合、上記の熔融重合法で得たポリエステルを減圧下又は窒素の如き不活性ガスの気流下でその融点以下の温度に加熱する所謂固相重合法によつて重合度を高めるのが有効である。固相重合速度はポリエステルの末端カルボキシル基量に大きく依存し、その量が多い程、速度は大きくなり、生産性を向上できる。本発明の方法では、熔融成形の段階でポリエステルの末端カルボキシル基量を著しく減少させることができるため、固相重合が必要なき極めて有利になる。

上記第1段階の反応及び第2段階の反応には、必要に応じて任意の触媒を使用することができ、また必要に応じて添加剤、例えば着色剤、艶消剤、安定剤、燐燃剤、制電剤、易染化剤等を配合してもよい。

本発明で使用するエポキシ化合物を表わす一般式(I)



中、Zはベンゼン環、ナフタレン環、シクロヘキサン環又はピリジン環であり、このZには置換基例えばアルキル基、アルコキシ基、アミノ基、ハロゲン原子等が置換されていてもよい。

かかるエポキシ化合物の具体的な例示としては安息香酸グリシジルエステル、o-メチル安息香酸グリシジルエステル、o-エチル安息香酸グリシジルエステル、p-クロロ安息香酸グリシジルエステル、p-メトキシ安息香酸グリシジルエステル、シクロヘキサンカルボン酸グリシジルエステル、α-ナフトエ酸グリシジルエステル、β-ナフトエ酸グリシジルエステル、ピコリン酸グリシジルエステル等をあげることができる。これらのエポキシ化合物は1種又は2種以上併用してもよい。

かかるエポキシ化合物は、飽和ポリエステルとの重縮合反応段階で添加してもよく、一旦固化し粉粒体となした飽和ポリエステルをエクストルーダー等により再熔融して成型する際に添加してもよい。最も好ましい添加時期は飽和ポリエステルを熔融成型するとき、特に添加後熔融状態で30秒以上30分以内保持する成形条件が好ましい。この溶

融保持時間があまりに長くなると得られるポリエステル成形品は着色するようになる。

上記エポキシ化合物の使用量は、あまりに少ないと末端カルボキシル基量を減少させる効果が小さく、またあまりに多いとポリエステルの特性を損なうようになるので、ポリエステル100重量部に対して、0.1~10重量部の範囲が好ましく、0.1~3重量部の範囲が特に好ましく、0.3~1.5重量部の範囲が最も好ましい。

また、飽和ポリエステルにエポキシ化合物を添加して成形するに際し飽和ポリエステル中に予めアルカリ金属のハロゲン化物(反応触媒)を混合しておく、末端カルボキシル基量を低減する効果を著しく高めることができる。これに使用するアルカリ金属のハロゲン化物としてはリチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウムから選ばれた少なくとも1種のアルカリ金属のハロゲン化物であり具体例としてはヨウ化ナトリウム、ヨウ化カリウム、塩化セシウム、臭化ルビジウム、臭化カリウム、塩化ルビジウム等をあげることができ、これらは1種又は2種以上併用してもよい。

かかるハロゲン化物は、エポキシ化合物の添加前にポリエステル中に添加混合しておくのが好ましく、通常ポリエステルの重縮合反応が実質的に完結する以前に添加する。しかしながら、ポリエステルの重縮合反応の初期以前に添加すると、重縮合反応速度が遅くなったり、得られるポリエステルの色調が悪化する傾向があるため、重縮合反応混合物の極限粘度が0.3以上に到達した後に添加するのが好ましく、特にポリエステルの重縮合反応中であつて、その重縮合反応が完結する60分乃至20分前の間に添加するのが最も好ましい。また、上記アルカリ金属のハロゲン化合物の添加量は、ポリエステルを構成する全酸成分に対して0.005~0.15重量%の範囲が好ましい。

このように前記エポキシ化合物を添加したポリエステルは、通常の方法で熔融成形される。例えば熔融成形温度はポリエステルの融点以上340℃以下が好ましく、熔融滞留時間は10秒以上30分以下である。かかる成形条件において、エポキシ化合物はポリエステルの末端カルボキシル基と容易に且つ充分に反応させることができる。

本発明によれば、末端カルボキシル基量の高い

飽和ポリエステルを用いて、充分な重合度を有し且つ末端カルボキシル基量の充分に低い耐熱性に優れたポリエステル成形品を容易に製造することができる。特に、ポリエステル成形品に対し、耐熱性と同時に優れた機械的特性が厳しく要求される場合においても、例えば比較的末端カルボキシル基量の高いポリエステルを使用して固相重合することにより有利に固相重合を進めることができ、得られた末端カルボキシル基量は高いが高重合度のポリエステルに本発明を適用すれば、高重合度で且つ低カルボキシル基量の機械的特性及び耐熱性に優れたポリエステル成形品を極めて容易に得ることができる。

以下に実施例をあげて本発明を更に詳述する。実施例中の部は重量部を表わし、極限粘度は溶媒としてテトラクロロエタンとフェノールとを4:6で混合した混合溶媒を用いて35℃で測定した値より求めた。末端カルボキシル基量はエー・コニックス (A・Conix) の方法〔マクロモレキュラー・ヘミー (Makromol.Chem) 26, 226(1958)〕によつて測定し、耐加水分解性の評価は、得られた成形品を140℃の水中に48時間浸漬した場合の増加カルボキシル基量で示した。

実施例 1

蒸留塔及びコンデンサーを取付けたオートクレーブに50部のジメチルテレフタレートと31部のエチレングリコール及び触媒として酢酸カルシウム二水塩0.031部、三酸化アンチモン0.02部を仕込み、140℃より徐々に昇温し、反応により生成したメタノールを追出してエステル交換反応を完結した。得られた反応に安定剤として亜磷酸0.017部を添加し、つや消剤として二酸化チタンを0.15部添加した。かくして得られた混合物を285℃まで徐々に昇温させ、且つ徐々に減圧に移行し、0.8mmHgの減圧下に170分間重合を行い、ここでヨウ化カリウム0.004部を添加し、更に30分間0.8mmHgの減圧下で反応を行い極限粘度0.71、カルボキシル基含量20当量/10⁶gの飽和ポリエステル重合体を得た。得られた飽和ポリエステルはリ

ボン状に押出した後切断して粒体となした。得られた粒体50部に液体の安息香酸グリシジルエステル0.5部を混合し、得られた混合物をエクストルーダーから約290℃、平均滞留時間4分間の後径0.5mmφの口金より押出して未延伸糸を得、いで該未延伸糸を80℃の加熱下に5.5倍に延伸し更に210℃で熱処理した。

得られた延伸糸は色相は良好であり、極限粘度は0.71、カルボキシル基含量は0.7当量/10⁶gであった。耐加水分解性評価後のカルボキシル基含量は7当量/10⁶gであった。

比較例 1

ポリエステルの重合段階でヨウ化カリウム添加しなかつた以外はすべて実施例1と同様の条件で得た延伸糸は色相は良好であつたが、極限粘度0.70、カルボキシル基含量は14当量/10⁶gであり、耐加水分解性評価後のカルボキシル基含量は49当量/10⁶gであつた。

比較例 2

安息香酸グリシジルエステルを使用しなかつた以外はすべて実施例1と同様の条件で得た延伸糸は色相は良好であつたが極限粘度は0.69、カルボキシル基含量は23当量/10⁶gであり、耐加水分解性評価後のカルボキシル基含量は78当量/10⁶gであつた。

比較例 3

ポリエステルの重合段階でヨウ化カリウム添加するかわりに酢酸カリウム0.004部を添加する以外は実施例1と同様の条件で得た延伸糸は色相は良好であつたが、極限粘度は0.70、カルボキシル基含量は15当量/10⁶gであり、耐加水分解性評価後のカルボキシル基含量は50当量/10⁶gであつた。

実施例 2~4

エポキシ化合物とその添加量を変更する以外に実施例1と同じ要領で得た延伸糸についての極限粘度、カルボキシル基、耐加水分解評価後のカルボキシル基含量は以下の表の通りであつた。

実施例	エポキシ化合物		延 伸 糸		加水分解後カルボキシル基 (eq/10 ⁰ g)
	化 合 物	添加量 (部)	極限粘度	カルボキシル基 (eq/10 ⁰ g)	
2	安息香酸グリシジルエステル	0.25	0.71	7	22
3	α -ナフトエ酸グリシジルエステル	0.6	0.70	2.5	13
4	同 上	0.3	0.71	8	27